

## 明 細 書

## 洗浄剤

## 技術分野

- [0001] 本発明は、電子部品等の洗浄に用いられる洗浄剤に関し、特に、半導体デバイス製造プロセスにおけるウエーハ上のパーティクルおよび／または金属不純物を洗浄・除去する洗浄剤に関する。

## 背景技術

- [0002] 半導体デバイス等の製造プロセスにおいては、デバイスの特性の低下を防止し、かつ歩留まりを向上させるために、その各プロセスでウエーハ(基板)表面のパーティクルや金属イオン等による汚染を極力抑える必要があり、このような汚染を除去するために、ウエーハ表面を洗浄することが行われている。
- [0003] こうした洗浄剤としては、最近、(A)アルカリ性成分、(B)炭素数が4以上のオキシアルキレン基を繰り返し単位として有する非イオン系界面活性剤、(C)水を含有する半導体デバイス用基板の洗浄液(特許文献1参照)などが提案されているが、一般に、Siウエーハ表面のパーティクル、金属イオン等の汚染物除去には、1970年にRCA社によって発表された、いわゆるRCA洗浄が汎用されている。この洗浄法は、水酸化アンモニウムと過酸化水素水とを含むSC-1と称される水溶液で70〜80℃、10分の条件でパーティクルを除去した後、塩酸と過酸化水素とを含むSC-2と称される水溶液で70〜80℃、10分の条件で金属イオンを除去するものである。これらの液にかえて、また、これらの液とともに用いられるものには、有機物除去用として硫酸と過酸化水素とを含む水溶液や、Si酸化膜除去用としてフッ化水素酸を含む水溶液などがある(例えば、非特許文献1参照)。
- [0004] しかし、いずれにせよ、このRCA洗浄には幾多の問題点がある。具体的には、
- 1) ある汚染種を除去する工程で他の汚染種が再付着すること、
  - 2) SC-1で洗浄後、水洗工程を経てSC-2で洗浄するなどの工程を経るため、洗浄の工程数が多くなること、
  - 3) ウエーハの300mm化に伴い、洗浄装置が大型化すること、

- 4) 過酸化水素の含有量が比較的多いため、W等、過酸化水素に対しダメージの大きい金属には使用できないこと、
  - 5) 工程数が多いことなどもあって、洗浄装置の枚葉化におけるスループットに対応できないこと、
  - 6) 加温処理であるため、枚葉処理において面内バラツキを生じること、
- 等が挙げられる。

したがって、このような問題点を解決した洗浄剤の開発が望まれている。

特許文献1:特開2003-109930号公報

非特許文献1:W. Kerh and D.A. Puotinen, RCA Review, 31, 187(1970)

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明の目的は、特に、ウエーハ表面のパーティクル、金属不純物を配線やゲート等を腐食することなく常温かつ短時間で1液にて除去できる洗浄剤を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0006] 上記目的は、下記の本発明によって達成される。

- (1) リン酸と、フッ化水素酸と、アンモニアおよび／またはアミンとを含有し、pHが2〜12の範囲の水溶液であり、  
リン酸を0.5〜25質量%、  
アンモニアおよび／またはアミンを0.1〜10質量%、  
フッ化水素酸を $5 \times 10^{-3}$ 〜5.0質量%含有する洗浄剤。
- (2) pHをリン酸で調整する上記(1)の洗浄剤。
- (3) さらに、界面活性剤および／またはキレート剤を含有する上記(1)または(2)の洗浄剤。
- (4) さらに、過酸化水素を含有する上記(1)〜(3)のいずれかの洗浄剤。
- (5) 半導体デバイス用基板表面のパーティクルおよび／または金属不純物を洗浄・除去するために用いられる上記(1)〜(4)のいずれかの洗浄剤。

## 発明の効果

- [0007] 本発明によれば、ウエーハ表面のパーティクル、金属不純物を常温かつ短時間で1液で除去できる。また、配線およびゲート等を腐食することがない。

## 発明を実施するための最良の形態

- [0008] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の洗浄剤は、リン酸、フッ化水素酸、アンモニアおよび／またはアミンを含有し、pHが2～12の範囲の水溶液であり、リン酸を0.5～25質量%、アンモニアおよび／またはアミンを0.1～10質量%、フッ化水素酸を $5 \times 10^{-3}$ 質量% (50ppm)～5.0質量%含有するものである。

- [0009] このようなpHおよび組成の洗浄剤は、電子部品、特に半導体デバイス製造プロセスにおけるウエーハ(基板)表面のパーティクルおよび／または金属不純物を洗浄・除去するものであり、パーティクルおよび金属不純物を1液で同時に除去することができる。また、常温(10～35℃程度の温度、好ましくは15～30℃程度の温度)で10秒～10分程度、好ましくは10秒～5分程度の条件で、十分な除去効果が得られる。

- [0010] このように、1液で、特別な加熱など必要とすることなく常温で、かつ比較的短時間に、しかも薬液処理は1工程で行うことができるので、簡略化され効率的な処理となる。また、ウエーハ上の配線およびゲート等を腐食したり、ウエーハ自体の表面を必要以上にエッチングすることがないので、デバイスとしたとき特性の低下がなく、不良品の発生が少なくなる。

- [0011] ここで、パーティクルは、外部から付着するゴミなどを含め、ウエーハの加工工程などに由来する微粒子一般をいい、金属不純物は、外部から、あるいは加工工程などで付着した金属汚染物一般をいい、これらの間には明確な区別はなく、一方に属するものが他方に属する場合もある。汚染が問題となる金属種としては、K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn等がある。

- [0012] 次に、本発明の洗浄剤のpHおよび組成を上記範囲にする理由について述べる。

- [0013] pHを2～12の範囲とするのは、pHが2未満ではパーティクル除去性が低下するからであり、一方、pHが12をこえると基板表面にあれが生じてしまう。特に、良好な金属不純物除去性を得るにはpHが6以下であることが好ましい。従ってpHの好ましい範

囲は2〜6であり、特にpHを4程度に調整することが、パーティクルおよび金属不純物双方の除去性のバランスから好ましい。

- [0014] また、リン酸を0.5〜25質量%とするのは、0.5質量%未満では洗浄効果が低下するからであり、飽和濃度に近くなることから、上限は25質量%である。
- [0015] リン酸の含有量の好ましい範囲は0.5〜10質量%である。
- [0016] この場合の含有量は $\text{H}_3\text{PO}_4$ に換算した値である。
- [0017] また、アンモニアおよび／またはアミンを0.1〜10質量%とするのは、0.1質量%未満では洗浄効果が低下するからであり、飽和濃度に近くなることから、上限は10質量%である。
- [0018] また、フッ化水素酸を $5 \times 10^{-3}$ 〜5.0質量%とするのは、 $5 \times 10^{-3}$ 質量%未満では表面洗浄のためのエッチング効果がうすれ、5.0質量%を超えると、エッチングが過度に進行してしまい、かつ毒性が高くなってしまうからである。
- [0019] フッ化水素酸の含有量の好ましい範囲は、 $2 \times 10^{-2}$ 〜2.0質量%である。
- [0020] 本発明の洗浄剤のpHの調整は、広い緩衝領域をもつことから、リン酸を用いて行うことが好ましい。この場合、リン酸の含有量が本発明の範囲内となる必要があるので、必要に応じて、酸成分として、他の無機酸や有機酸を、洗浄効果を阻害しない範囲で用いてもよい。また、アルカリ剤としては、アンモニアやアミンが用いられるが、同様の理由で、他のアルカリ剤を、洗浄効果を阻害しない範囲で用いてもよい。
- [0021] さらに、本発明の洗浄剤には界面活性剤および／またはキレート剤を含有させることが好ましい。これにより洗浄効果が向上する。
- [0022] 界面活性剤および／またはキレート剤の含有量は $5 \times 10^{-4}$  (5ppm)〜1.0質量%、さらには $5 \times 10^{-3}$ 〜0.1質量%であることが好ましい。その含有量が多くなると極めて泡立ちやすくなり、少なくなると洗浄効果が低下してしまう。
- [0023] さらに、本発明の洗浄剤には過酸化水素を含有させることが好ましい。これにより、特に、金属不純物の洗浄効果が向上する。
- [0024] 過酸化水素の含有量は大きくなると配線材料やゲート材料となる金属(例えばW)まで腐食する可能性があるため、その含有量は0.1〜5.0質量%であることが好ましい。特に、Cr、Cuの除去に有効である。

- [0025] 本発明の洗浄剤に用いられるリン酸は、一般にはオルトリン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )であるが、縮合リン酸であってもよい。縮合リン酸は、 $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  で表されるポリリン酸、( $\text{HPO}_3$ )<sub>n</sub> で表されるメタリン酸のいずれであってもよく、場合によってはウルトラリン酸と称されるものが含まれていてもよい。また、結合リン酸は、上述のようなリン酸の混合物であり、さらにはオルトリン酸も含まれているのが一般的である。上記において、nで表される重合度は、ポリリン酸の場合n=2〜12のもの、メタリン酸の場合n=3〜14のものが存在していると考えられる。
- [0026] このようなリン酸は、塩の形で使用してもよく、特に、アンモニウム塩(第1級〜第4級のアンモニウム塩を含む。)として使用する場合は、アンモニアおよび／またはアミンを同時に含有させることになり、好ましい。
- [0027] 通常、オルトリン酸、オルトリン酸のアンモニウム塩等が好ましく用いられる。
- [0028] これらは1種のみ用いても2種以上併用してもよい。
- [0029] 本発明の洗浄剤に用いられるアンモニアとしては、アンモニア水として添加してもよく、また、アンモニウム塩の形で添加してもよい。なかでも、前述のように、リン酸のアンモニウム塩( $\text{NH}_4$  塩)として添加することが好ましい。
- [0030] また、本発明の洗浄剤に用いられるアミンとしては、第1級〜第3級のアミンであってもよく、第1級〜第4級のアンモニウム塩であってもよい。
- [0031] 第1級アミンとしては、モノエタノールアミン、ジグリコールアミン(DGA)、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、イソプロパノールアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、トルイジン等が挙げられる。第2級アミンとしては、ジエタノールアミン、モルホリン、N-モノメチルトルイジン(ピラジン)等が挙げられる。第3級アミンとしては、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、1-メチルイミダゾール、N-ジエチルトルイジン等が挙げられる。第1級〜第4級アンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウム、テトラ-N-ブチルアンモニウム、コリン類[( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>nN( $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ )<sub>4-n</sub> : n=0〜4の整数]等が挙げられる。
- [0032] 第1級〜第4級のアンモニウム塩のときは、前述のように、リン酸との塩の形で用いることが好ましい。
- [0033] アンモニアおよび／またはアミンとしては、前述のように、リン酸のアンモニウム塩(

第1級～第4級のアンモニウム塩を含む。)等が好ましく用いられる。また、アニオン系界面活性剤あるいはキレート剤にアンモニウム塩を用いて、アンモニア、アミンを本発明の洗浄剤中に含有させてもよい。

[0034] これらは1種のみ用いても2種以上併用してもよい。

[0035] 本発明の洗浄剤に好ましく用いられる界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤が好ましく、カルボン酸型、スルホン酸型、硫酸エステル型、リン酸エステル型などが挙げられ、炭素数11～20程度のアルキル基(好ましくは直鎖状)を有するものが好ましく、特にスルホン酸型のものが好ましい。

[0036] この場合、アルキル基の炭素数が異なるものの混合物であってもよい。また、スルホン酸の対イオンとしては特に制限はないが、アンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ 等)などが好ましい。

[0037] 例えば、炭素数11～16の範囲のアルキル直鎖が混合したスルホン酸型のアニオン系界面活性剤であって、対イオンが $\text{NH}_4^+$ であるものなどが好ましく使用される。

[0038] 界面活性剤は、1種のみ用いても2種以上併用してもよい。

[0039] 本発明に用いられるキレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸[EDTA]、ジエチレントリアミン5酢酸[DTPA]、トリエチレンテトラアミン六酢酸[TTHA]、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸[HEDTA]、ニトリロ三酢酸[NTA]などの含窒素カルボン酸類、エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)[EDTPO]、プロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)[PDTMP]などの含窒素ホスホン酸類、エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸[EDDHA]およびその誘導体、N,N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N,N'-二酢酸[HBED]などが好ましい。

[0040] これらのキレート剤は酸の形で用いてもよいし、アンモニウム塩等の塩の形で用いてもよい。

[0041] キレート剤は1種のみ用いても2種以上併用してもよい。

[0042] 水は、通常、脱イオン水、超純水、電解イオン水などが用いられる。

[0043] フッ化水素酸は市販品を、過酸化水素は過酸化水素水として市販されているものを用いることができる。

[0044] 本発明の洗浄剤は、ウエーハに直接接触させて使用される。この場合、洗浄槽に

洗浄剤を満たしてウエーハを浸漬させるディップ式、ノズルからウエーハ上に洗浄剤を流しながらウエーハを高速回転させるスピン式、ウエーハに液を噴霧して洗浄するスプレー式等が挙げられる。このような洗浄を行うための装置としては、カセットに収容された複数枚のウエーハを同時に洗浄するバッチ式洗浄装置、1枚のウエーハをホルダーに装着して洗浄する枚葉式洗浄装置等がある。

- [0045] なかでも、枚葉式洗浄装置を用いて、洗浄剤をウエーハ上に吐出させるか、あるいは洗浄剤の液層を形成した(いわゆる液盛りした)後、窒素、アルゴン等の不活性ガスと脱イオン水や洗浄剤(薬液)とを同時にスプレーするいわゆる2流体スプレー方式とよばれる洗浄方法が好ましい。その後、水洗、乾燥の工程を施す。
- [0046] この2流体スプレー方式の詳細については、特開平10-156229号公報、特開2001-191040号公報、特開2003-145062号公報等に記載されている。通常、2流体スプレー方式による洗浄の処理条件は20〜60℃程度の温度で5〜20秒程度の時間とする。なお、水洗、乾燥を含めた全処理時間は100〜200秒程度である。
- [0047] 本発明の洗浄剤は、電子部品一般の製造プロセスに用いて有効であるが、特に、半導体デバイス、製造プロセスのウエーハの洗浄に好適である。特に、Wをゲート電極材料として用いSiウエーハの洗浄などに適する。この他、熱酸化ケイ素(Th-SiO<sub>2</sub>)積層ウエーハの洗浄にも好適である。
- [0048] 一般に、本発明の洗浄剤の適用が好適な材料としては、W, WN, WSi, CoSi, Poly-Si(ポリシリコン)、D-Poly-Si(ドーパドポリシリコン)、SiN, α-Si(アモルファスシリコン)、Th-SiO<sub>2</sub>(熱酸化ケイ素)等がある。
- [0049] 本発明の洗浄剤を用いた薬液処理により、ウエーハ表面のパーティクル、金属不純物が除去される。また、薬液中にパーティクルや金属イオンが存在していても再付着が抑制される。
- [0050] パーティクルの除去については、基板表面検査装置を用いて、ウエーハ表面のパーティクル数を測定することにより確認することができる。
- [0051] また、金属不純物の除去については全反射蛍光X線分析装置(TXRF)によりウエーハ表面の金属イオン量を測定することにより確認することができる。
- [0052] また、再付着の防止については、上記と同様に確認できる。

[0053] さらに、パーティクルの再付着防止については、ウエーハの表面電位の指標となる $\zeta$  (ゼータ)電位を用いて判断することができる。 $\zeta$  電位は、ウエーハ表面について薬液接触時において電気泳動光散乱光度計を用いて測定したものである。水分散コロイド系において、コロイド粒子同士の凝集の基準となる $\zeta$  電位の値から、同符号でかつその絶対値が15mV以上であるときに、静電的反発が生じるとし、ウエーハ表面にパーティクルが付着するのを抑制する基準として、 $\zeta$  電位の絶対値15mV以上を用いて判断している。この場合、ウエーハ表面とパーティクル表面の $\zeta$  電位が同符号であることが前提となるが、パーティクルのほとんどがこの条件を満たしていると考えられる。このため、本発明ではウエーハ表面の $\zeta$  電位の絶対値が15mV以上であることをパーティクル付着抑制の基準としている。この $\zeta$  電位の測定およびその詳細については、「Zeta Potential ゼータ電位:微粒子界面の物理化学」サイエンティスト社1995や「最新コロイド化学」北原文雄、古澤邦夫著、講談社サイエンティフィクの記載を参照できる。

[0054] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、以下における「%」は、特にことわらない限り、「質量%」であり、「ppm」、「ppb」も、特にことわらない限り、質量を基準とするものである。

### 実施例 1

[0055] 洗浄剤の調製

モノマーリン酸アンモニウム(リン酸20%・アンモニア7.4%)、20%リン酸、50%フッ化水素酸、スルホン酸型界面活性剤を表1に示す組成で混合し、pHを2〜6に調整した。スルホン酸型界面活性剤は、炭素数11〜16の範囲のアルキル直鎖が混合したものであり、対イオンが $\text{NH}_4^+$ のものである。

[0056] 試験

APM( $\text{NH}_4\text{OH}$ と $\text{H}_2\text{O}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ との混合物)にて洗浄した8インチ(20.32cm)ベアシリコン(Bare-Si)ウエーハにSi粒子を3000〜4000個程度( $0.12\mu\text{m}$ 径以上)強制付着させ、以上で調製した洗浄剤(薬液)を用いて、2流体スプレー方式の枚葉洗浄装置にて洗浄した。

[0057] 薬液処理は、ウエーハ上に洗浄剤40mlを、25℃、40〜60秒間液盛りし、振り切っ



た後、N<sub>2</sub> 流量40NL (ノルマルリットル:0°C・1atmにおける体積)、脱イオン水 (DIW) 流量0. 2L/minの条件で2回、2流体スプレーを行った。この処理の後、25°C、60秒、ウェーハの回転数を1000r.p.mとし、DIW流量を1. 5L/minとしてリンス処理を行い、25°C、60秒、1500r.p.mの回転数で乾燥した。

[0058] このような洗浄処理前後のパーティクル数(0. 12  $\mu$  m径以上)を、基板表面検査装置SurfScan6420(KLA-Tencor)にて測定し、除去率(個数による%)を算出した。膜減り量は1分当たりの膜厚の減少量( $\text{\AA}(\times 10^{-1}\text{nm})/\text{min}$ )で示した。

試験結果を表2に示す。

[0059] [表1]

洗浄剤	リン酸 (%)	アンモニア (%)	フッ化水素酸*1 (%)	スルホン酸型界面活性剤 (ppm)	pH
1	5	0	0.1	50	2
2	5	0.7	0.1	50	3
3	5	0.9	0.1	50	4
4	5	1.1	0.2	50	5
5	5	1.9	1.0	50	6
6	5	0.7	0	50	3

\*1)フッ化水素酸を添加する場合は、SiO<sub>2</sub> 膜減り量がほぼ同一となるように添加する。

[0060] [表2]

洗浄剤	除去率 (%)	SiO <sub>2</sub> 膜減り量 ( $\text{\AA}(\times 10^{-1}\text{nm})$ )	処理条件
1	83.2	1.0	25°C・60 秒
2	89.8	2.2	25°C・60 秒
3	94.2	2.1	25°C・60 秒
4	93.1	2.3	25°C・60 秒
5	95.3	2.0	25°C・60 秒
6	15.2	0	25°C・60 秒

[0061] 上記結果よりpH2〜4(洗浄剤1〜3)においては、pH上昇に伴いパーティクル除去

性が向上し、pH4〜6(洗浄剤3〜5)においては、ほぼ同等の除去性となっていることが判る。この結果から、パーティクル除去には上記範囲でpHが高い方が有効であり、pH4以上が望ましいことが判る。

- [0062] また、洗浄剤2と6の比較より、フッ化水素酸を添加せず、 $\text{SiO}_2$ をエッチングしない場合には除去率が低いことから、フッ化水素酸を添加し、 $\text{SiO}_2$ を2 Å (0.2nm)程度エッチングすることが有効であることが判る。この $\text{SiO}_2$ はSiウエーハ表面に存在する酸化膜であり、エッチングは熱酸化膜の膜減り量として、反射型膜厚測定計(F20 Filmetrics)により測定した。

## 実施例 2

- [0063] 洗浄剤の調製

モノマーリン酸アンモニウム(リン酸20%・アンモニア7.4%)、20%リン酸、50%フッ化水素酸、スルホン酸型界面活性剤(実施例1と同じ)を表3に示す組成に混合し、pHを4に調整した。

- [0064] 試験

実施例1と同様の操作を行い、除去率を算出した。但し、洗浄工程における薬液処理時間は60秒とし、2流体スプレーの $\text{N}_2$ 流量は13NLとし、DIW流量は1.5L/minとした。

試験結果を表4に示す。

- [0065] [表3]

洗浄剤	リン酸 (%)	アンモニア (%)	フッ化水素酸*1 (%)	スルホン酸型界面活性剤 (ppm)	pH
7	5	0.9	0.1	0	4
8	5	0.9	0.1	50	4

- [0066] [表4]

洗浄剤	除去率 (%)
7	82.6
8	92.8

- [0067] 上記結果より洗浄剤7と洗浄剤8との比較から界面活性剤の添加がパーティクル除去に有効であることが判る。

### 実施例 3

- [0068] 洗浄剤の調製

モノマーリン酸アンモニウム(リン酸20%・アンモニア7.4%)、20%リン酸、50%フッ化水素酸、スルホン酸型界面活性剤(実施例1と同じ)を表5に示す組成に混合し、pHを3〜6に調整した。

- [0069] 試験

Bare-Siウエーハおよび熱酸化ケイ素( $\text{Th-SiO}_2$ )積層ウエーハを $3\text{cm} \times 6\text{cm}$ に割断し、DHF( $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (体積比) $=1:100$ )に $25^\circ\text{C}$ 、1分浸漬して自然酸化膜を除去した後、Bare-Siウエーハにおいては、APM( $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (体積比) $=1:1:5$ )に $60^\circ\text{C}$ 、10分浸漬して化学酸化膜を形成させた。これらのウエーハ表面について上記薬液接触時における電位をレーザーと電位計(ELS-8000大塚電子)にて測定した。

結果を表6に示す。

- [0070] [表5]

洗浄剤	リン酸 (%)	アンモニア (%)	フッ化水素酸*1 (%)	スルホン酸型界面活性剤 (ppm)	pH
9	5	0.7	0.1	0	3
10	5	0.7	0.1	50	3
11	5	0.9	0.1	0	4
12	5	0.9	0.1	50	4
13	5	1.1	0.2	0	5
14	5	1.1	0.2	50	5
15	5	1.9	1.0	0	6
16	5	1.9	1.0	50	6

- [0071] [表6]

洗浄剤	pH	界面活性剤	$\zeta$ 電位(mV)	
			Bare-Si	Th-SiO <sub>2</sub>
9	3	なし	1.81	2.21
10	3	あり	-21.88	-8.01
11	4	なし	1.15	-4.69
12	4	あり	-27.61	-16.67
13	5	なし	-19.80	-10.08
14	5	あり	-43.38	-8.74
15	6	なし	-28.07	-19.79
16	6	あり	-35.10	-22.30

[0072] 上記結果よりpHが上がるに従い $\zeta$ 電位の絶対値が上昇していることが判る。また、同一pHでは、界面活性剤を添加することにより $\zeta$ 電位の絶対値が上昇していることが判る。一般的に静電的反発による付着を抑制する基準として、 $\zeta$ 電位が同符号でかつ絶対値で15mV以上を要すると考えられ、これらの結果から、pH4以上とし、かつ界面活性剤を添加するのが望ましいことが判る。

#### 実施例 4

[0073] 洗浄剤の調製

モノマーリン酸アンモニウム(リン酸20%・アンモニア7.4%)、20%リン酸、50%フッ化水素酸、スルホン酸型界面活性剤(実施例1と同じ)を表7に示す組成で混合し、pHを3に調整した。

[0074] 試験

実施例1と同様の操作を行い、除去率を算出した。洗浄工程は薬液処理時間を60秒とし、実施例1と同様とした。

結果を表8に示す。

[0075] [表7]

洗浄剤	リン酸 (%)	アンモニア (%)	フッ化水素酸*1 (%)	スルホン酸型界面活性剤 (ppm)	pH
17	5	0.7	0.1	50	3
18	2.5	0.35	0.1	50	3
19	1.25	0.175	0.1	50	3
20	0.5	0.07	0.1	50	3

[0076] [表8]

洗浄剤	除去率 (%)
17	89.8
18	81.2
19	76.5
20	73.8

[0077] 上記結果よりリン酸およびアンモニア濃度が下がるに従い、除去率が低下する傾向があることが判る。よって、リン酸およびアンモニアがパーティクル除去性の向上に關与していることが判る。

#### 実施例 5

[0078] 洗浄剤の調製

モノマーリン酸アンモニウム(リン酸20%・アンモニア7.4%)、20%リン酸、50%フッ化水素酸、スルホン酸型界面活性剤(実施例1と同じ)、30%過酸化水素水を表9の濃度になるように混合し、pHを3〜5に調整した。

[0079] 試験

APMおよびHFM(塩酸と過酸化水素と水との混合物)にて洗浄した8インチ(20.32cm)ベア(Bare)-Siウエーハを金属イオン(K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn)を14ppb添加した薬液に25℃、1分浸漬後DIWリンスし、処理前後の金属イオン量(atoms/cm<sup>2</sup>:1cm<sup>2</sup>当たりの金属イオンの個数)を全反射蛍光X線分析装置(TXRF(Rigaku))にて測定した。

結果を表10に示す。

[0080] [表9]

洗浄剤	リン酸 (%)	アンモニア (%)	フッ化水素酸*1 (%)	スルホン酸型界面活性剤 (ppm)	過酸化水素 (%)	pH
21	5	0.7	0.1	50	—	3
22	5	0.9	0.1	50	—	4
23	5	1.1	0.2	50	—	5
24	5	1.9	1.0	50	—	6
25	5	0.9	0.1	50	0.3	4

[0081] [表10]

単位 : atoms/cm <sup>2</sup>									
洗浄剤	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Initial*1	ND*2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
21	ND	ND	ND	$5.99 \times 10^{10}$	ND	ND	ND	$4.98 \times 10^{12}$	ND
22	ND	ND	ND	$3.93 \times 10^{11}$	ND	ND	ND	$4.39 \times 10^{12}$	ND
23	ND	ND	ND	$6.51 \times 10^{11}$	ND	ND	ND	$2.32 \times 10^{13}$	ND
24	ND	ND	ND	$1.36 \times 10^{11}$	ND	ND	ND	$2.58 \times 10^{13}$	ND
25	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

\*1)Initial は APM および HPM 洗浄後のものである。

\*2)ND は検出されないことを示す。

[0082] 上記結果よりいずれのpHにおいてもCuおよびCr以外の元素は再付着が無いことが判る。また、Cuにおいては、pH5以上で再付着量が $10^{13}$ と大きくなることから、pH4以下であることが望ましいことが判る。また、pH4の薬液に0.3%の過酸化水素を添加することにより、CuおよびCrのいずれも再付着がなくなり、少量の過酸化水素の添加が再付着防止に有効であることが判る。

## 実施例 6

[0083] 洗浄剤の調製

表9の洗浄剤21〜24と同様の洗浄剤を調製した。

[0084] 試験

APMおよびHFMにて洗浄した8インチBare-Siウエーハを金属イオン(K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn)を $10^{13}$ 程度強制汚染し、以上で調製した薬液を用いて、枚薬洗浄装置にて洗浄し、処理前後の金属イオン量を実施例5と同様にして測定した。

[0085] 薬液による洗浄は、実施例2において2流体スプレーを行わないものとするほかは同様とした。

結果を表11に示す。

[0086] [表11]

洗浄剤	単位 : atoms/cm <sup>2</sup>								
	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Initial <sup>*1</sup>	1.00×10 <sup>14</sup>	2.22×10 <sup>14</sup>	9.41×10 <sup>13</sup>	9.60×10 <sup>13</sup>	9.43×10 <sup>13</sup>	8.61×10 <sup>13</sup>	8.71×10 <sup>13</sup>	8.16×10 <sup>13</sup>	8.44×10 <sup>13</sup>
21	ND <sup>*2</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.79×10 <sup>12</sup>	ND
22	ND	ND	ND	1.95×10 <sup>10</sup>	ND	ND	ND	3.11×10 <sup>11</sup>	ND
23	ND	1.14×10 <sup>11</sup>	ND	ND	ND	3.10×10 <sup>10</sup>	ND	3.75×10 <sup>13</sup>	ND
24	ND	6.22×10 <sup>11</sup>	ND	1.68×10 <sup>10</sup>	ND	2.71×10 <sup>10</sup>	ND	5.97×10 <sup>13</sup>	ND

\*1)Initial は APM および HPM 洗浄後のものである。

\*2)ND は検出されないことを示す。

[0087] 上記結果よりpH4以下では、残存する元素がCuおよびCrの2元素のみであるのに  
 対し、pH5以上では前記2元素に加えCaおよびFeが残存している。また、Cuの残存  
 量がpH5以上では $10^{13}$ とほとんど除去されていないことからpH4以下が望ましいこと  
 が判る。



## 実施例 7

[0088] 表9の洗浄剤22と同様の薬液を調製し、これに表12の各材料の積層ウエーハあるいは金属テストピースを浸し、反射型膜厚測定計(F20 Filmetrics)および誘導結合プラズマ質量分析法:ICP-MS(SPQ9000:SII社製)を用いて膜減り量を求めた。

[0089] 浸漬したものは、W, WN, CoSi, Poly-Si(ポリシリコン)、D-Poly-Si(ドーパドポリシリコン)、SiN,  $\alpha$ -Si(アモルファスシリコン)、熱酸化ケイ素(Th-SiO<sub>2</sub>)、TEOS(テトラエトキシシラン)である。Wは1cm×1cmの大きさで厚さ0.1cmのものをを用い、それ以外のものは、2cm×2cmの大きさで、100〜300nmの範囲で適宜厚さを選択したものをSiウエーハ上に積層して用いた。膜減り量は1分当たりの膜厚の減少量( $\text{\AA}(\times 10^{-1}\text{nm})/\text{min}$ )で示した。

結果を表12に示す。

[0090] [表12]

単位: $\text{\AA}(\times 10^{-1}\text{nm})/\text{min}$										
温度 (°C)	W	WN	WSi	CoSi	Poly -Si	D-Poly -Si	SiN	$\alpha$ -Si	Th-SiO <sub>2</sub>	TEOS
25	0.02	0.17	0.66	<0.03	0.08	0.22	0.21	0.08	1.81	10.90
40	0.04	0.46	1.30	<0.03	0.05	0.57	0.37	0.23	2.00	13.50

[0091] その結果、表12に示すとおりW、Poly-Siおよび $\alpha$ -Si等のゲート材料およびSi基板に対する膜減りが極めて低く、SiNおよびTh-SiO<sub>2</sub>を僅かに削ることによるパーティクル等のリフトオフ能力を有することが判る。

[0092] このように、本発明の洗浄剤を用いて洗浄する場合に、接触する可能性のある材料に対する膜減りが、TEOSを除いて、少なく、かつ膜減りの発生はパーティクル除去にプラスに作用する程度のものである。

## 請求の範囲

- [1] リン酸と、フッ化水素酸と、アンモニアおよびアミンかアンモニアおよびアミンのいずれかとを含有し、  
pHが2〜12の範囲の水溶液であり、  
リン酸を0.5〜25質量%、  
アンモニア、アミン、またはアンモニアおよびアミンを0.1〜10質量%、  
フッ化水素酸を $5 \times 10^{-3}$ 〜5.0質量%含有する洗浄剤。
- [2] pHをリン酸で調整する請求項1の洗浄剤。
- [3] さらに、界面活性剤、キレート剤、または界面活性剤およびキレート剤を含有する請求項1または2の洗浄剤。
- [4] さらに、過酸化水素を含有する請求項1〜3のいずれかの洗浄剤。
- [5] 半導体デバイス用基板表面のパーティクル、金属不純物、またはパーティクルおよび金属不純物を洗浄・除去するために用いられる請求項1〜4のいずれかの洗浄剤。
- 。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017403

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C11D7/08, 7/18, 7/32, 17/08, H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C11D1/00-19/00, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-48996 A (Nippon Steel Corp., NSC Electron Corp.), 20 February, 1996 (20.02.96), Claims; Par. Nos. [0021] to [0023]; example 8 (Family: none)	1-5
Y	JP 6-41770 A (Daikin Industries, Ltd.), 15 February, 1994 (15.02.94), Claims; Par. No. [0001]; examples (Family: none)	1-5
Y	JP 7-115077 A (Nippon Steel Corp., NSC Electron Corp.), 02 May, 1995 (02.05.95), Claims; Par. Nos. [0021] to [0023]; example 13 & EP 649168 A2 & US 5560857 A	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 February, 2005 (14.02.05)

Date of mailing of the international search report  
01 March, 2005 (01.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017403

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-44161 A (Kao Corp.), 16 February, 2001 (16.02.01), Claims; Par. Nos. [0001], [0011], [0018]; examples (Family: none)	1-5
Y	JP 7-45600 A (Hitachi, Ltd.), 14 February, 1995 (14.02.95), Claims; Par. Nos. [0001], [0010] to [0011], [0017]; examples & CN 1091859 A	1-5
Y	JP 6-84866 A (Hitachi, Ltd.), 25 March, 1994 (25.03.94), Claims; examples [0008] to [0020]; examples (Family: none)	1-5
A	WO 97/18582 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 22 May, 1997 (22.05.97), Claims; examples & EP 871209 A1 & US 6068788 A	1-5
A	JP 7-216392 A (Daikin Industries, Ltd.), 15 August, 1995 (15.08.95), Claims; examples & WO 95/20642 A1 & EP 742282 A1 & US 5763375 A	1-5

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C11D 7/08, 7/18, 7/32, 17/08, H01L21/304

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C11D 1/00 - 19/00, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-48996 A (新日本製鐵株式会社, ニッテツ電子株式会社), 1996.02.20, 請求項, 段落[0021]-[0023], 実施例8 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 6-41770 A (ダイキン工業株式会社), 1994.02.15, 請求項, 段落[0001], 実施例 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 7-115077 A (新日本製鐵株式会社, ニッテツ電子株式会社), 1995.05.02, 請求項, 段落[0021]-[0023], 実施例13, & EP 649168 A2, & US 5560857 A	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.02.2005

国際調査報告の発送日

01.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4V

3553

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-44161 A (花王株式会社), 2001.02.16, 請求項, 段落[0001], [0011], [0018], 実施例 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 7-45600 A (株式会社日立製作所), 1995.02.14, 請求項, 段落[0001], [0010]-[0011], [0017], 実施例, & CN 1091859 A	1-5
Y	JP 6-84866 A (株式会社日立製作所), 1994.03.25, 請求項, 段落[0008]-[0020], 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 97/18582 A1 (ダイキン工業株式会社), 1997.05.22, 請求項, 実施例, & EP 871209 A1, & US 6068788 A	1-5
A	JP 7-216392 A (ダイキン工業株式会社), 1995.08.15, 請求項, 実施例, & WO 95/20642 A1, & EP 742282 A1, & US 5763375 A	1-5